

高温超伝導体Bi-2212相およびY-123相における電荷・スピン状態と超伝導の研究

著者	阿子島 めぐみ
号	2479
発行年	1999
URL	http://hdl.handle.net/10097/7752

氏 名	あ こ し ま め ぐ み 阿 子 島 め ぐ み		
授 与 学 位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成 12 年 3 月 23 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用物理学専攻		
学 位 論 文 題 目	高温超伝導体 Bi-2212 相および Y-123 相における 電荷・スピン状態と超伝導の研究		
指 導 教 官	東北大学教授 小池 洋二		
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 小池 洋二	東北大学教授 高中 健二	
	東北大学教授 深瀬 哲郎	東北大学助教授 社本 真一	

論文内容要旨

第 1 章 序論

高温超伝導体 La-214 相における、 $1/8$ 異常 (Cu あたりのホール濃度 $p \sim 1/8$ で特異的に超伝導が抑制される現象) は、長年未解決の問題であったが、最近では、中性子散乱の実験から提唱されたストライプモデルで説明できるという考え方が有力である。このストライプモデルとは、 CuO_2 面において電荷とスピンのストライプ状に秩序配列したモデルであり (図 1)、ストライプ相関を持った電荷とスピンの揺らぎ (動的ストライプ) が結晶構造や不純物によってピン止めされて静的に安定化すること (静的ストライプ) によって $1/8$ 異常が発現すると説明されている。電荷とスピンの動的および静的ストライプと高温超伝導の発現とは密接に関係していると考えられるため、 $1/8$ 異常の研究は、高温超伝導のメカニズムの解明に手がかりを与えるものとして期待できる。

$1/8$ 異常が CuO_2 面を舞台として起こっていることから、La-214 相に限らず CuO_2 面を持つ高温超伝導体であれば、 $1/8$ 異常が起こり得ることが予想される。そこで本研究では、La-214 相以外の高温超伝導体において $1/8$ 異常が起こる可能性を実験的に調べ、① $1/8$ 異常の高温超伝導体全般に対する共通性、② $1/8$ 異常の原因、③ 電荷・スピン状態と高温超伝導との関係を明らかにすることを目的とした。

本研究では、La-214 相以外の高温超伝導体として、Bi-2212 相と Y-123 相を取り上げた。超伝導転移温度 T_c が p の 2 次関数で記述できる典型的な高温超伝導体において $1/8$ 異常が起こり得るかどうかは非常に興味深いため、その典型的な特性を示す Bi-2212 相を選んだ。また、Y-123 相は、 T_c の酸素量依存性に、2 つの平らな部分 (90K プラトーと 60K プラトー) がある 2 段の振る舞いを示す。この 2 段になる T_c の振る舞いが、La-214 相の T_c の振る舞いに類似することから、Y-123 相を選んだ。

第 2 章 実験方法

動的ストライプをピン止めすることが期待される不純物 Zn を少量導入した Bi-2212 相と Y-123 相の焼結体多結晶試料を、固相反応法で作製した。輸送特性 (電気抵抗率、熱電能、ホール効果) から電荷状態を、さらに、 μSR (ミュオンスピン緩和) の実験からスピン状態を調べた。

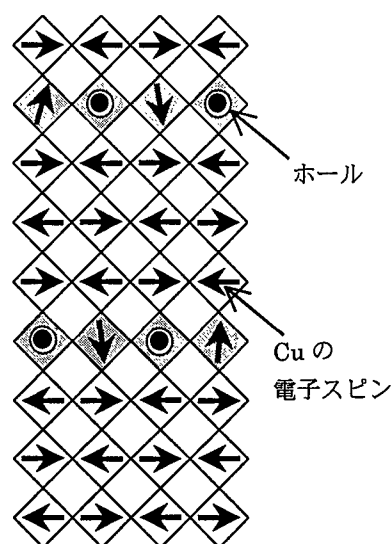


図 1. ストライプモデル.

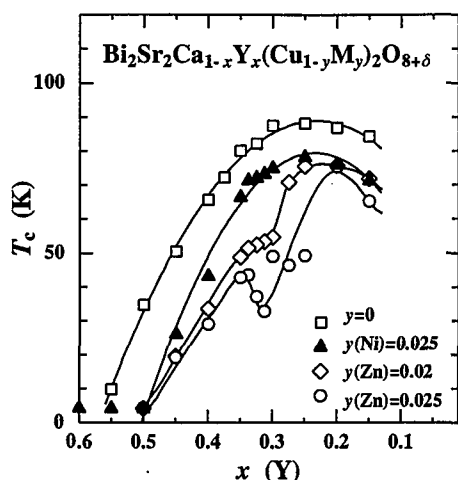


図2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$) の T_c の x 依存性.

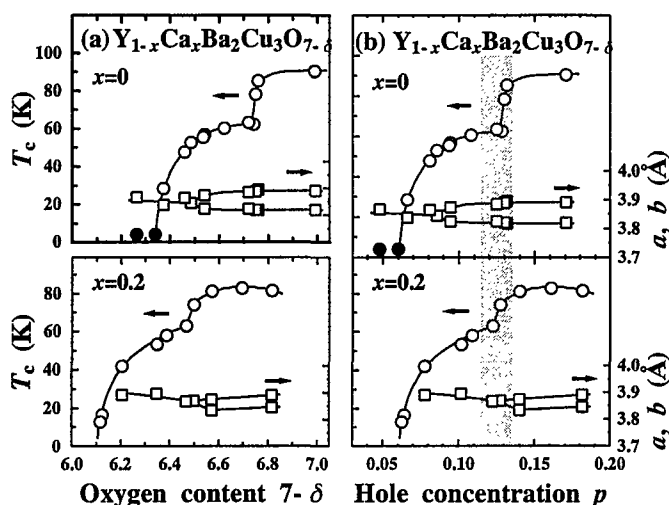


図3. $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の T_c と格子定数の酸素量およびホール濃度依存性.

第3章 実験結果と考察 I (Bi-2212 相)

Bi-2212 相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$) について、以下の実験結果を得た。

Cu サイトを Zn で部分置換した試料 ($\text{M}=\text{Zn}$; $y=0.02-0.03$) において、Y 置換量 $x=0.30-0.35$ で T_c が著しく低下し (図2)、まわりの組成の試料に比べて電気抵抗率も増大し、非金属的な温度依存性を示し、さらに、熱電能も増大することを発見した。この $x=0.30-0.35$ における p の値はおよそ $1/8$ であり、これらの異常はまさに $1/8$ 異常と言える。また、この試料では、ホール効果の測定から、ホール角の著しい増大も認められた。この結果は、ホールがローレンツ力によって曲げられにくい状況にあり、1次元的に閉じ込められる傾向があることを示唆している。また、290K の熱電能から見積もった伝導に寄与するホールの濃度は、 $1/8$ よりも小さいことが分かった。

μSR の実験から、 $y=0.025$ の $p \sim 1/8$ の試料では、低温でミュオンスピンの緩和が特に速くなっており、スピン相関が強まり、Cu の電子スピンの作る内部磁場の揺らぎがかなり遅くなっていることが分かった。さらに、縦磁場下で μSR の実験を行い、ミュオンスピンの緩和の外部磁場依存性から、1次元的なスピン励起の運動を示唆する結果が得られた。

一方、Ni で部分置換した試料 ($\text{M}=\text{Ni}$; $y=0.025$) では、 $p \sim 1/8$ における T_c の著しい低下は見られず、輸送特性にも異常は現れなかった (図2)。この結果から、Ni 置換によっては、 $1/8$ 異常は起こらないことが分かった。

第4章 実験結果と考察 II (Y-123 相)

Y-123 相 $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{Zn}_{2y}\text{O}_{7-\delta}$ について、以下の実験結果を得た。

$y=0$ の Ca 置換量 $x=0$ と $x=0.2$ の試料の結晶構造と T_c の酸素量依存性と CuO_2 面の Cu あたりのホール濃度 p 依存性を調べ、結晶構造は酸素量で、 T_c はホール濃度で整理できることが分かった (図3)。従来、CuO 鎖の酸素原子の秩序配列化に伴う伝導性の向上により T_c が上昇して 60K プラトーが生じると言われてきたが、 T_c が酸素量でスケールできないことから、CuO 鎖の酸素のオーダリングは、60K プラトーの直接の原因ではないと考えられる。 T_c が 90K から 60K へ低下する領域のホール濃度が $p \sim 1/8$ であることから、60K プラトーは $p \sim 1/8$ での超伝導抑制に起因するものであると解釈できる。Y-123 相の $p \sim 1/8$ では、 T_c は低下するが、電気抵抗率の増大や温度依存性の変化は見られなかった。しかし、290K の熱電能の値を詳しく調べると、 $p \sim 1/8$ の試料だけ値が大きく、その値から見積もった伝導に寄与するホールの濃度は $1/8$ よりも小さいことが分かった。

次に、Bi-2212 相と同様に、Y-123 相においても、Cu サイトを Zn で部分置換することによって、 $p \sim 1/8$ での超伝導の抑制が顕著になると推測し、Zn による部分置換を行った。 $x=0$ で Zn 置換量 $y=0.025$ の試

料では、 T_c は $p \sim 1/8$ で著しく低下することはなかったが、全体的に低下して70Kと30Kの2つのプラトーが現れることが分かった。この70Kプラトーから30Kプラトーへ T_c が低下する領域のホール濃度は、 $p \sim 1/8$ であった。また、電気抵抗率や熱電能においても、値が顕著に増大したり、温度依存性が変化したりすることはなかったが、熱電能の290Kの値は、 $p \sim 1/8$ の試料でわずかに増加しており、伝導に寄与するホールの濃度が、 $1/8$ よりも小さいことが分かった。さらに、 μ SRの実験から、ミュオンスピンの緩和も特に速くなっていることが分かった。このように、Znで部分置換したY-123相においても $1/8$ 異常があることが分かった。

第5章 ストライプモデルによる考察

本研究では、Bi-2212相においてはCuサイトをZnで部分置換することによって、また、Y-123相においても、 $1/8$ 異常が起こることを明らかにした。

Bi-2212相においては、Znで部分置換した $p \sim 1/8$ の超伝導が抑制された試料では、電気抵抗率や熱電能の増大から、ホールが伝導しにくい状況であることが分かった。また、ホール効果の実験から、ホールの1次元的な閉じ込めを示唆する結果を得た。これらの実験結果は、ホールの1次元的な閉じ込めを引き起こすストライプモデルと矛盾しない。一方、 μ SRの実験からは、 $p \sim 1/8$ の試料では、低温でミュオンスピンの緩和が特に速くなることや、1次元的なスピン励起状態の運動を示唆する結果が得られた。これは、動的スピンストライプの揺らぎがスローイングダウンしていることを反映していると解釈することができる。このように、Bi-2212相における $1/8$ 異常は、動的ストライプがスローイングダウンすることが原因であると理解できる。さらに、Ni置換を行った結果も合わせて、一般的に、CuサイトをZnで部分置換した場合の T_c の低下は大きく、Niで部分置換した場合は小さいことも、ストライプモデルを用いて説明することができる。超伝導を示す広いホール濃度領域において動的ストライプが存在していることを前提とすると、Znは動的ストライプのホールが占める領域（以下、ホールドメイン）をピン止めする傾向にあり、ホールドメイン内にZnがあるということは、ホールドメイン内のホールの1次元的な運動の大きな散乱体となり、ホールの伝導を妨げ、ひいてはクーパ対を壊す働きをすると理解できる。一方、Niの場合は、動的ストライプをピン止めしにくいため、 T_c の低下も小さい。 $1/8$ 異常に関しては、Znは格子に組み込まれた不純物であるから、ストライプの周期が格子と整合する $p \sim 1/8$ では、特にピン止めされやすいために、超伝導の抑制が顕著であると説明できる。

Y-123相においては、 T_c の60Kプラトーが $1/8$ 異常に起因するものであると提唱し、熱電能の290Kの値から、 $p \sim 1/8$ では、伝導に寄与するホールの濃度が $1/8$ よりも小さいことが分かった。この結果は、電荷ストライプが存在することで、ホールの伝導が1次元的に制限されるために、伝導に寄与するホールの濃度が小さくなったと考えることができ、ホールの1次元的な閉じ込めを引き起こすストライプモデルと矛盾しない。また、Znで部分置換した $p \sim 1/8$ の試料では、低温でミュオンスピンの緩和が特に速くなるという実験結果を得た。これは、動的スピンストライプの揺らぎがスローイングダウンしていることを示唆していると考えられる。このように、Y-123相における $1/8$ 異常も、動的ストライプのスローイングダウンが原因であると理解することができる。

第6章 総括

輸送特性と μ SRの実験から、Bi-2212相とY-123相においても $1/8$ 異常が起こることが明らかになった。そして、得られた実験結果はストライプモデルを基に理解することができた。一方、Bi-2212相やY-123相では、中性子非弾性散乱実験からLa-214相と同様の動的ストライプの存在も指摘されている。したがって、① $1/8$ 異常はLa-214相に固有のものではなく、 CuO_2 面を有する高温超伝導体全般において共通している可能性が高いと言える。また、輸送特性の異常や μ SRの実験で観測されたCuスピンの揺らぎのスローイングダウンから、② $1/8$ 異常は、動的ストライプがZn等によってピン止めされ、静的に秩序化される傾向にあることが原因であることが分かった。さらに、動的ストライプの揺らぎが抑えられることが超伝導抑制に効いていると理解できることから、③ 電荷とスピンがストライプ相関を持って揺らいでいる状態が高温超伝導の発現に効いている可能性がある結論付けることができる。

論文審査結果の要旨

銅酸化物における高温超伝導の発現機構を解明するためには、 CuO_2 面の電子状態（電荷とスピンの状態）を理解することが不可欠である。著者は、代表的な銅酸化物高温超伝導体である La-214 相において長年問題となっていた $1/8$ 異常（ Cu あたりのホール濃度 $p \sim 1/8$ において超伝導が著しく抑制される異常）が、電荷とスピンのストライプ秩序の形成に起因していることに注目し、その $1/8$ 異常の高温超伝導体における普遍性について調べた。その結果、 Cu サイトを Zn で部分置換することによって、 $1/8$ 異常が Bi-2212 相と Y-123 相でも現れることを見出し、 $1/8$ 異常が CuO_2 面を有する高温超伝導体に共通の物性であることを明らかにした。さらに、電荷とスピンのストライプ相関を持った揺らぎが CuO_2 面の電子状態を特徴づけるものであり、それが Zn でピン止めされ、揺らぎがスローイングダウンすることによって超伝導が抑制されることを明らかにした。そして、電荷とスピンのストライプ相関を持った揺らぎが、高温超伝導の発現に効いている可能性があることを指摘した。本論文は、この研究成果についてまとめたもので、全編 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的を述べている。

第 2 章は、試料作製方法とその評価方法および輸送特性と μSR （ミュオンスピン緩和）の実験方法を述べている。

第 3 章では、 Bi-2212 相に関する実験結果と個々の実験結果に対する考察を記述している。輸送特性や μSR の実験結果から、 Bi-2212 相においても、 Cu サイトを Zn で部分置換することによって $1/8$ 異常が起こるという重要な実験結果を得ている。

第 4 章では、 Y-123 相に関する実験結果と個々の実験結果に対する考察を述べている。従来 CuO 鎖の酸素原子の秩序配列化に伴う伝導性の向上によって出現すると解釈されていた T_c の 60K プラトーが、 $p \sim 1/8$ における超伝導の抑制に起因するものであるという新しい結論を得ている。

第 5 章では、 Bi-2212 相と Y-123 相で見出した $1/8$ 異常を、 La-214 相の $1/8$ 異常と同様に、電荷とスピンのストライプ相関に基づくモデル（ストライプモデル）を用いて考察している。そして、 $1/8$ 異常の原因が、ストライプ相関を持った電荷とスピンの揺らぎのスローイングダウン（あるいは静的安定化）にあると結論し、動的ストライプが十分に速く揺らいでいることが高温超伝導を抑制しないためには重要であるとの知見を得ている。

第 6 章は総括である。本研究の結論と今後の課題について述べている。

以上、要するに本論文は、 $1/8$ 異常の高温超伝導体における普遍性を実証することに成功したものであり、さらに、高温超伝導の発現機構に関する重要な示唆を与えることに成功したものであり、応用物理学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。